

## **JP2002336666A**

Publication Title:

COMBINED SEMIPERMEABLE MEMBRANE

Abstract:

Abstract of JP 2002336666

(A) PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a combined semipermeable membrane keeping high selective separation ability when used practically and having excellent oxidizer- resistant property and excellent water permeability. SOLUTION: This combined semipermeable membrane consists of a thin membrane and a porous supporting membrane for supporting the thin membrane. The thin membrane contains a polyamide-based resin having a constituent unit in which amide bonds are formed among the diamine residues and the di-or tri-carboxylic acid residues of the polyamide-based resin and an alkylene group of the diamine residue is substituted by an aromatic ring.

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-336666

(P2002-336666A)

(43) 公開日 平成14年11月26日 (2002. 11. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 D 71/56		B 0 1 D 71/56	4 D 0 0 6
69/12		69/12	4 F 0 7 1
C 0 2 F 1/44		C 0 2 F 1/44	G 4 J 0 0 1
			J
	Z A B		Z A B K
	審査請求	未請求	請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-144491 (P2001-144491)

(22) 出願日 平成13年5月15日 (2001. 5. 15)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 新谷 卓司

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72) 発明者 倉田 直記

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74) 代理人 100092266

弁理士 鈴木 崇生 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合半透膜

(57) 【要約】

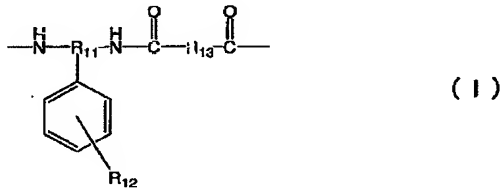
【課題】 実用レベルにおいて高い選択分離性を保ち、耐酸化剤性と透水性の両面が優れた複合半透膜を提供する。

【解決手段】 薄膜とこれを支持する多孔性支持膜とからなる複合半透膜において、前記薄膜がジアミン残基とジ又はトリカルボン酸残基とがアミド結合され、そのジアミン残基のアルキレン基が置換基として芳香環を有する構成単位を有するポリアミド系樹脂を含むことを特徴とする複合半透膜。

## 【特許請求の範囲】

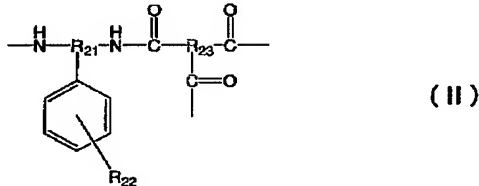
【請求項1】 薄膜とこれを支持する多孔性支持膜とからなる複合半透膜において、前記薄膜が下記の一般式（I）及び／又は（II）で表される構成単位を有するポリアミド系樹脂を含むことを特徴とする複合半透膜。

## 【化1】



（但し、 $R_{11}$ は炭素数2～10のアルキレン基を示し、芳香環は何れの炭素原子に結合していても構わない。 $R_{12}$ はH、 $\text{COOH}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3$ 、又はC1を示す。 $R_{13}$ は2価の有機基を示す。）

## 【化2】



（但し、 $R_{21}$ は炭素数2～10のアルキレン基を示し、芳香環は何れの炭素原子に結合していても構わない。 $R_{22}$ はH、 $\text{COOH}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3$ 、又はC1を示す。 $R_{23}$ は3価の有機基を示す。）

【請求項2】 薄膜とこれを支持する多孔性支持膜とからなる複合半透膜において、前記薄膜が下記の一般式（III）で表されるジアミン成分と、2価以上の多官能酸ハロゲン化物との縮合反応によって得られる構成単位を有するポリアミド系樹脂を含むことを特徴とする複合半透膜。

## 【化3】



（但し、 $R_{31}$ は炭素数2～10のアルキレン基を示し、芳香環は何れの炭素原子に結合していても構わない。 $R_{32}$ はH、 $\text{COOH}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3$ 、又はC1を示す。）

【請求項3】 前記多官能酸ハロゲン化物が芳香族多官能酸ハロゲン化物である請求項2記載の複合半透膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液状混合物の成分を選択的に分離するための複合半透膜に関し、詳しく

は、多孔性支持体上にポリアミドを主成分とする薄膜を備えた実用的な透水性と塩阻止性および耐久性を有した複合半透膜に関する。

【0002】かかる複合半透膜は、超純水の製造、かん水または海水の脱塩などに好適であり、また染色排水や電着塗料排水などの公害発生原因である汚れなどから、その中に含まれる汚染源あるいは有効物質を除去・回収し、排水のクローズ化に寄与することができる。また、食品用途などで有効成分の濃縮などにも用いることができる。

## 【0003】

【従来の技術】上記の如き用途に使用される半透膜としては、相分離法等により非対称構造が同一素材で形成された非対称膜と、多孔性支持体上に選択分離性を有する薄膜を異なる素材で形成してなる複合半透膜とが知られている。

【0004】現在、後者の半透膜として、多官能芳香族アミンと多官能芳香族酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなる薄膜が、多孔性支持体上に形成されたものが多く提案されている（例えば、特開昭55-147106号、特開昭62-121603号、特開昭63-218208号、特開平2-187135号公報など）。また、多官能芳香族アミンと多官能脂環式酸ハロゲン化物との界面重合によって得られるポリアミドからなる薄膜が多孔性支持体上に形成されたものも提案されている（例えば特開昭61-42308号公報など）。

【0005】また、上記複合半透膜の水透過性をさらに向上させるための添加剤が提案されており、水酸化ナトリウムやリン酸三ナトリウムなど、界面反応にて生成するハロゲン化水素を除去しうる物質や、公知のアシル化触媒、また界面反応時の反応場の界面張力を減少させる化合物などが知られている（例えば特開昭63-12310号、特開平6-47260号、特開平8-224452号公報など）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの半透膜は、造水プラントなどをはじめ各種水処理におけるより安定した運転性や簡易な操作性および膜寿命の長期化による低コストの追求から、各種の酸化剤、特に塩素による洗浄に耐えうる耐久性が求められている。上記に例示したポリアミド系の半透膜は実用的な耐酸化剤性を有するとされているが、いずれも定常的あるいは間欠的な塩素殺菌に対して長期的に耐え得るだけのレベルの耐性を有しているとはいえない。このため、より高い耐酸化剤性と実用レベルの透水性および塩阻止性を合わせ持つ半透膜が望まれている。

【0007】これらの目的に対して、2級アミノ基のみを有するジアミンから得た複合膜（特開昭55-139802号公報）、脂肪族ジアミンもしくは脂環式ジアミ

ンを用いて得た複合膜（特開昭58-24303号、特開昭59-26101号、特開昭59-179103号、特開平1-180208号、特開平2-78428号公報）、ジフェニルスルホン構造を有する複合膜（特開昭62-176506号、特開昭62-213807号、特開昭62-282603号公報）、さらには後処理によって耐塩素性を付与したもの（特開平5-96140号公報）などが提案されている。

【0008】しかしながら、これらの膜も実用的な半透膜に要求される透水性、塩阻止性および耐酸化剤性を十分に合わせ持つものではなく、より高い特性が望まれている。つまり、ポリアミド系の逆浸透膜において、主鎖に芳香環を有さない脂肪族系ジアミンを用いて得られたポリアミドが前述したように耐酸化剤性に優れることは知られていたが、半透膜の塩阻止率と透水性の面から十分に満足できるものではなかった。

【0009】そこで、本発明の目的は、実用レベルにおいて高い選択分離性を保ち、耐酸化剤性と透水性の両面が優れた複合半透膜を提供することにある。

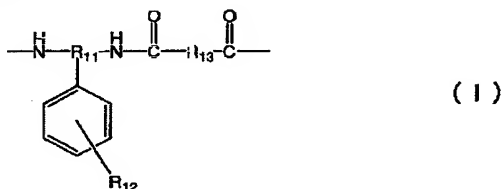
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、脂肪族ジアミンの置換基として芳香環を有することにより、かかる芳香環がアルキル置換基のものや未置換のものより高い選択分離性を保ち、透水性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明の複合半透膜は、薄膜とこれを支持する多孔性支持膜とからなる複合半透膜において、前記薄膜が下記の一般式（I）及び／又は（II）で表される構成単位を有するポリアミド系樹脂を含むことを特徴とする。

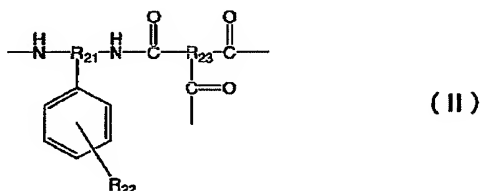
【0012】

【化4】



（但し、 $R_{11}$ は炭素数2～10のアルキレン基を示し、芳香環は何れの炭素原子に結合していても構わない。 $R_{12}$ はH、COOH、SO<sub>3</sub>H、NO<sub>2</sub>、OH、CH<sub>3</sub>、又はClを示す。 $R_{13}$ は2価の有機基を示す。）

【化5】



（但し、 $R_{21}$ は炭素数2～10のアルキレン基を示し、芳香環は何れの炭素原子に結合していても構わない。 $R_{22}$ はH、COOH、SO<sub>3</sub>H、NO<sub>2</sub>、OH、CH<sub>3</sub>、又はClを示す。 $R_{23}$ は3価の有機基を示す。）

本発明の別の複合半透膜は、薄膜とこれを支持する多孔性支持膜とからなる複合半透膜において、前記薄膜が下記の一般式（III）で表されるジアミン成分と、2価以上の多官能酸ハロゲン化物との縮合反応によって得られる構成単位を有するポリアミド系樹脂を含むことを特徴とする。

【0013】

【化6】



（但し、 $R_{31}$ は炭素数2～10のアルキレン基を示し、芳香環は何れの炭素原子に結合していても構わない。 $R_{32}$ はH、COOH、SO<sub>3</sub>H、NO<sub>2</sub>、OH、CH<sub>3</sub>、又はClを示す。）

上記において、前記多官能酸ハロゲン化物が芳香族多官能酸ハロゲン化物であることが好ましい。

【0014】〔作用効果〕本発明の複合半透膜によると、脂肪族ジアミンの置換基として芳香環を有することにより、実施例の結果が示すように、実用レベルにおいて高い選択分離性を保ち、耐酸化剤性と透水性の両面が優れたものとなる。このように、脂肪族ジアミンの置換基として芳香環を有することにより、アルキル置換基構造あるいは未置換構造よりも耐酸化剤性と透水性が優れる理由については定かではないが、芳香環構造の結晶性、平面性、配向性などに起因していることが考えられる。

【0015】当該ジアミン成分と反応させる多官能酸ハロゲン化物が芳香族多官能酸ハロゲン化物である場合、モノマーの反応性、成膜の塩阻止性や透水性などがより良好になる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の複合半透膜は、薄膜とこれを支持する多孔性支持膜とからなり、前記薄膜が前記一般式（I）及び／又は（II）で表される構成単位を有するポリアミド系樹脂を含むことを特徴とする。また、前記一般式（III）で表されるジアミン成分と、2価以上の多官能酸ハロゲン化物との縮合反応によって得られる構成単位を有するポリアミド系樹脂を含むことを特徴とする。

【0017】一般式（I）～（III）における $R_{11}$ 、 $R_{21}$ 、及び $R_{31}$ は、炭素数2～10のアルキレン基を示し、芳香環は何れの炭素原子に結合していても構わな

い。置換前のアルキレン基の具体例としては、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_5H_{10}-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-C_7H_{14}-$ 、 $-C_8H_{16}-$ 、 $-C_9H_{18}-$ 、 $-C_{10}H_{20}-$ などがあげられる。なかでも、反応性、塩阻止性、透水性などの点から炭素数2～6のアルキレン基が好ましい。

【0018】また、 $R_{12}$ 、 $R_{22}$ 、及び $R_{32}$ は、 $H$ 、 $COOH$ 、 $SO_3H$ 、 $NO_2$ 、 $OH$ 、 $CH_3$ 、又は $Cl$ を示す。なかでも成膜の透水性や塩阻止性などの観点から、 $R_{12}$ 、 $R_{22}$ 、及び $R_{32}$ が、 $H$ であることが好ましい。

【0019】このような一般式(III)で表されるジアミンのうち、1, 2-ジアミンの合成方法に関しては特開平10-95753号公報に一例が紹介されている。

【0020】一方、一般式(I)～(II)における $R_{13}$ 及び $R_{23}$ は、2価又は3価の有機基であり、上記の如き一般式(III)で表されるジアミン成分と縮合反応により本発明の薄膜を形成する2価以上の多官能酸ハロゲン化物の残基に相当するものである。当該多官能酸ハロゲン化物としては、特に限定されるものではなく、例えばプロパントリカルボン酸クロライド、ブタントリカルボン酸クロライド、ペンタントリカルボン酸クロライド、グルタリルハライド、アジポイルハライド、シクロプロパントリカルボン酸クロライド、シクロブタンテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンテトラカルボン酸クロライド、シクロヘキサントリカルボン酸クロライド、テトラハイドロフランテトラカルボン酸クロライド、シクロペンタンジカルボン酸クロライド、シクロブタンジカルボン酸クロライド、シクロヘキサンジカルボン酸クロライド、テトラハイドロフランジカルボン酸クロライドなどがあげられる。但し、反応性、成膜の塩阻止性や透水性などの観点から、多官能芳香族酸ハロゲン化物であることが好ましく、このような多官能芳香族酸ハロゲン化物としては、トリメシン酸クロライド、トリメリット酸クロライド、テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、ピロメリット酸クロライド、ビフェニルジカルボン酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸ジクロライド、ベンゼントリスルホン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライド、クロロスルホンベンゼンジカルボン酸クロライドなどがあげられる。

【0021】一方、本発明におけるポリアミド系樹脂は、架橋構造を有することが好ましく、その場合、3価以上の多官能酸ハロゲン化物を使用することが好ましい。3価以上の多官能酸ハロゲン化物を使用する場合、架橋部分では一般式(II)で表される構成単位となるが、未架橋部分が存在する場合には、一般式(I)で表される構成単位となり、 $R_{13}$ はカルボキシル基やその塩などが残存する2価の有機基となる。

【0022】上記薄膜を形成するポリアミド系樹脂は、単独重合体でもよいが、上記の如き構成単位の複数や他

の構成単位を含む共重合体、あるいは単独重合体を複数混合したブレンド体でもよい。例えば、一般式(I)で表される構成単位、及び一般式(II)で表される構成単位を有するポリアミド系樹脂が挙げられる。上記の他の構成単位としては、主鎖に芳香環を含むジアミン成分や側鎖に芳香環を含まないジアミン成分、その他ポリアミド系半透膜に使用されるジアミン成分などが挙げられる。

【0023】本発明におけるポリアミド系樹脂には、一般式(I)及び/又は(II)で表される構成単位を50モル%以上含むことが好ましく、80モル%以上含むことがより好ましい。50モル%未満であると、脂肪族ジアミンの置換基である芳香環の効果が小さくなり、実用的な透水性と優れた塩阻止性および耐酸化剤性を同時に満足しにくくなる傾向がある。

【0024】本発明における薄膜(分離活性層)の厚みは、薄膜の製法等にもよるが、 $0.01\sim100\mu m$ が好ましく、 $0.1\sim10\mu m$ がより好ましい。当該厚みが薄い方が透過流速の面で優れるが、薄くなりすぎると薄膜の機械的強度が低下して欠陥が生じ易く、塩阻止性能に悪影響を及ぼす傾向があるからである。

【0025】本発明において上記薄膜を支持する多孔性支持膜は、薄膜を支持しうるものであれば特に限定されず、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンのようなポリアリールエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンなど種々のものをあげることができるが、特に化学的、機械的、熱的に安定である点からポリスルホン、ポリアリールエーテルスルホンからなる多孔性支持膜が好ましく用いられる。かかる多孔性支持膜は、通常約 $25\sim125\mu m$ 、好ましくは約 $40\sim75\mu m$ の厚みを有するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0026】また、多孔性支持膜は、対称構造でも非対称構造でもよいが、薄膜の支持機能と通液性を両立させる上で、非対称構造が好ましい。なお、多孔性支持膜の薄膜形成側面の平均孔径は、 $1\sim1000nm$ が好ましい。

【0027】本発明における薄膜を多孔質支持膜上に形成させる際に、その方法については何ら制限なく、あらゆる公知の手法を用いることができる。例えば、界面縮合法、相分離法、薄膜塗布法などが挙げられる。中でも、多孔質支持膜上にジアミン成分を含有した水溶液を塗布した後に、かかる多孔質支持膜を多官能酸ハロゲン化物を含有した非水溶性溶液に接触させることにより多孔質支持膜上に薄膜を形成させる界面縮合法が好ましい。かかる界面縮合法の条件等の詳細は、特開昭58-24303号公報、特開平1-180208号公報等に記載されており、それらの公知技術を適宜採用することができる。

【0028】また、その反応場に、製膜を容易にし、あ

るいは得られる複合半透膜の性能を向上させるための目的で、各種の試薬を存在させることが可能である。これらの試薬として、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸などの重合体、ソルビトール、グリセリンなどのような多価アルコール、特開平2-187135号公報に記載のテトラアルキルアンモニウムハライドやトリアルキルアンモニウムと有機酸の塩などのアミン塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどの界面活性剤、縮重合反応にて生成するハロゲン化水素を除去しうる水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、トリエチルアミン、カンファースルホン酸、あるいは公知のアシル化触媒、また、特開平8-224452号公報に記載の溶解度パラメーターが $8 \sim 14$  ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>の化合物などがあげられる。

【0029】本発明における複合半透膜は、耐酸化剤性が大幅に向上されるという特徴を有し、そのためかかる複合膜を用いて塩及び／又は有機物を含有する原水を膜分離処理し、かかる塩及び／又は有機物が実用上十分に除去された透過水を得る方法において、原水中に殺菌剤としての効果を有する酸化剤を添加して水処理をおこなうことが可能である。

【0030】

【実施例】以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。なお、実施例等において、阻止率（脱塩率）は次式により求めた。

【0031】阻止率（％）＝ $(1 - (\text{膜透過液中の溶質濃度} / \text{膜供給液中の溶質濃度})) \times 100$

（実施例1）多孔性ポリスルホン支持膜（薄膜形成側平均孔径20nm、非対称膜）の表面を1-フェニルエチ

レンジアミン2重量％、ラウリル硫酸ナトリウム0.2重量％、トリエチルアミン2重量％、カンファースルホン酸4重量％を含有した水溶液に30秒間浸漬した後、支持膜をゆっくり引き上げ、支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた。ついでかかる支持膜の表面をトリメチン酸クロライド0.1重量％を含有するn-ヘキサン溶液に10秒間接触させて界面重縮合反応を行わせ、多孔性支持膜上に重合体薄膜（厚み1 $\mu\text{m}$ ）を形成させることにより複合半透膜を得た。

【0032】このようにして得られた複合半透膜を0.15重量％食塩水を原水として、25℃、pH6.5、圧力1.5MPaの条件下で逆浸透テストを実施したところ、食塩の阻止率は99.2％、透過流速は0.35 $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ であった。この膜を遊離塩素濃度100ppmの次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬し、100時間後に同様の条件でテストを行ったところ、食塩の阻止率は99.0％、透過流速は0.36 $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ であった。

【0033】（実施例2）実施例1において、ジアミン成分を2-フェニルプロピレンジアミンとした以外はすべて同様にテストを行った。結果を表1に示した。

【0034】（比較例1）実施例1において、ジアミン成分をm-フェニレンジアミンとした以外はすべて同様にテストを行った。結果を表1に示した。

【0035】（比較例2）実施例1において、ジアミン成分をエチレンジアミンとした以外はすべて同様にテストを行った。結果を表1に示した。

【0036】

【表1】

No.		浸漬前	浸漬後
実施例1	阻止率（％）	99.2	99.0
	透過流速 ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ )	0.35	0.36
実施例2	阻止率（％）	98.8	98.2
	透過流速 ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ )	0.45	0.48
比較例1	阻止率（％）	99.6	95.6
	透過流速 ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ )	1.18	3.48
比較例2	阻止率（％）	98.3	97.9
	透過流速 ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ )	0.11	0.12

表1の結果が示すように、実施例の複合半透膜は、実用レベルにおいて高い選択分離性を保ち、耐酸化剤性と透水性の両面が優れたものであった。これに対し、ジアミン成分をm-フェニレンジアミンとした比較例1では、

次亜塩素酸ナトリウム水溶液への浸漬により阻止率が低下した。また、ジアミン成分をエチレンジアミンとした比較例2では、初期から透過流速が小さいものであった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 G 69/26		C 0 8 G 69/26	
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G
// C 0 8 L 77:06		C 0 8 L 77:06	

Fターム(参考) 4D006 GA01 KA02 KD06 MA09 MA31  
 MB02 MB07 MB11 MC54 MC54X  
 MC74 MC74X MC78 MC78X  
 NA41 PA01 PA04 PB03 PB08  
 PB34 PB35 PC02 PC21 PC80  
 4F071 AA55 AF09 AH02 BC02  
 4J001 DA01 DB01 DB09 DC14 DD03  
 DD04 DD08 EB14 EB23 EB36  
 EB37 EB44 EB46 EB67 EB69  
 EC44 EE72A FB03 FC03  
 GA16 JA12 JA20